

*Trabajo practico N°3*

“Hidrólisis del acetato de metilo”

*Materia:*  Fisicoquímica

*Docentes:* Hainich, Ernesto Christian

Saldaño, Tadeo Enrique

Veiga, Luis Federico

*Alumnos:* Amor, Fernando

Bozzoni, Carolina

Jossen, Florencia

Nana, Yésica

*Fecha de entrega:* 1/12/ 2014

Segundo Cuatrimestre 2014

**Resumen**

Se determinó la constante de reacción de la hidrólisis del acetato de metilo para dos temperaturas diferentes, K32°C = - 0,0229 y *K45°C =* - 0,0359. Con estos datos, se obtuvo la siguiente energía de activación: .

**Marco Teórico**

En cinética química se evalúan la velocidad y los mecanismos de una reacción en función de la variación de la concentración de alguna de las especies involucradas en la misma (reactivos, productos y/o intermediarios), teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de las especies a analizar.

De este modo, para una reacción típica del tipo:

*aA + bB → cC*

Se observa que la ecuación de la velocidad queda expresada como:

Así, el grado de avance de una reacción puede interpretarse como la variación de la concentración en el tiempo de alguna de las especies de la reacción. Esta velocidad puede expresarse también como el producto de un factor *k* (factor de proporcionalidad que relaciona el grado de avance de la reacción con la concentración de los reactivos) por las concentraciones de las especies elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Entonces para una reacción de primer orden se observa que el grado de avance de la reacción es directamente proporcional a la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes:

La cinética de una reacción de segundo orden está descrita por las ecuaciones:

La cinética de una reacción de segundo orden está descrita por la ecuación:

Donde *[A]* y *[B]* representan las concentraciones de los reactivos *A* y *B* respectivamente. Si una de las dos especies se encuentra en exceso con respecto a la otra, puede considerarse que permanecerá prácticamente constante mientras que la otra variará notablemente por lo que se comporta como una reacción de primer orden.

Para la reacción analizada en este trabajo práctico, la hidrólisis ácida de acetato de etilo, se observa el siguiente comportamiento:

* La reacción es extremadamente lenta en agua pura, por lo que se utiliza un medio ácido para catalizarla.
* Es una reacción reversible.

La ecuación de velocidad para la reacción en sí es:

Donde *k1* es la constante de velocidad para la reacción directa y *k2* para la reacción inversa.

En las reacciones de este tipo, el agua se encuentra en exceso por lo que su concentración se considera constante y se la asocia a la *k1* dando lugar a una *k1’.* Además se tienen en cuenta los primeros momentos de la hidrólisis, en los cuales la reacción inversa se considera despreciable lo que permite evaluar a la reacción como si fuera de un pseudo-primer orden[[1]](#footnote-1).

La energía de activación (*Ea*) se interpreta como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar. La ecuación de Arrhenius establece que:

Obteniéndose,

En base a estas consideraciones puede evaluarse el factor *k* a distintas temperaturas y así determinar la *Ea de Arrhenius* de la reacción directa mediante la ecuación,

**Procedimiento Experimental**

**Parte A: Titulación de HCl**

Se realizó por triplicado la titulación de 5ml de HCl 1 M con una solución de NaOH 0,25 M.

**Parte B: Determinación de *K***

Dentro de un termostato con agua estabilizado a 45°C se colocaron 3 recipientes: en un primer tubo de ensayo se dispusieron 12 ml de acetato de metilo comercial; en el segundo tubo, 125 ml de HCl 1M; y se dejó un erlenmeyer vacío, dispuesto para llevar a cabo la reacción. Se dejaron estabilizar las soluciones 10 minutos. Se enrasó una bureta con NaOH 0,1M y se prepararon cuatro erlenmeyers con aproximadamente 50 ml de agua bidestilada, con dos gotas de fenoftaleína, se los rotuló y se los colocó en un baño de hielo.

Luego de que el equilibrio térmico se hubiera alcanzado en los tubos N°1 y 2, se tomaron 95 ml del tubo N°2 (HCl) y se los colocaron en el erlenmeyer vacío. Luego, se tomaron 5 ml de acetato de metilo (tubo N°1) con una pipeta graduada y, cuando aproximadamente la mitad del acetato fue vertida al erlenmeyer, se disparó el cronómetro. En el mismo instante, se tomó una muestra de 5ml del erlenmeyer donde ocurría la reacción y se depositó en uno de los erlenmeyers que estaban en el baño de hielo, y se tituló con la bureta de NaOH ya preparada.

En el caso de la toma de muestras a 45°C: durante los primeros 15 minutos, se tomaron muestras cada 3 minutos; luego, hasta los 40 minutos, cada 5 minutos. En cambio, para los 32°C, solamente cada 5 minutos.

Se trató cuidadosamente mantener la temperatura del termostato.

Para la reacción a 32°C se realizó el mismo procedimiento, salvo por la temperatura del termostato (32°C) y el hecho de que se utilizaron 100 ml de HCl para la reacción (ver conclusiones).

**Resultados**

**Parte A : Titulación de HCl**

*Valor teórico*

Para determinar teóricamente la cantidad necesaria de hidróxido de sodio (NaOH) para titular 5ml de HCl, se utilizó la siguiente relación:

NHCl.VolHCl = NNaOH.VolNaOH

VolNaOH = NHCl.VolHCl / NNaOH

VolNaOH = 1N x 5ml x 0,25N = 20 ml.

*Valor Práctico*

En la *Tabla N°1*, se pueden observar los valores obtenidos en las tres titulaciones realizadas.

|  |  |
| --- | --- |
| *Titulación* | *Vol de NaOH utilizado (ml)* |
| 1 | 19,4 |
| 2 | 19,4 |
| 3 | 20,3 |
| *Promedio* | *19,7* |

*Tabla N°1 - Resultados de la titulación de HCl con NaOH*

**Parte B: Determinación de *K***

Se aproximó con *VT - Vt* el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes en la alícuota de 5 ml de reacción al tiempo t y, considerando que se produce una molécula de ácido acético por cada molécula de acetato de metilo hidrolizado, se procedió a calcular el valor de *K* para diferentes temperaturas. Siendo *VT*los ml de NaOH gastados en el caso que la  hidrólisis fuese completa. Este valor es único para cada temperatura analizada. Se utilizó la siguiente relación:

Siendo:

* *Vx* el promedio del volumen de NaOH gastado, para titular 5 ml de HCl puro
* *Vs*  el volumen total de la mezcla de reacción: 104,6 ml
* *Vh* el volumen de HCl en la reacción: 100 ml
* *N* la normalidad del NaOH utilizado: 0,25 N
* *ρa* la densidad del acetato de metilo, obtenida mediante el gráfico de densidad vs T (°C):

f(x)= -0,0013x +0,95990

A 32°C, la densidad es 0,9349 g ml-1 y a 45°C, 0,9149 g ml-1

* la masa molar del acetato de metilo: 74,08 g mol-1

*32°C*

Con los datos expresados en la *Tabla N°2* del *Anexo,* se realizó el siguiente gráfico de ml de NaOH titulados en función del tiempo, a T constante.

*Gráfico N°1 - ml de NaOH utilizados para titular las muestras del producto de reacción a 32°C*

Se halló el valor de VT:

Con el dato de VTy considerando que VT - Vt es el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes por alícuota de 5ml a cierto tiempo, en el *Gráfico N°2*, se graficó ln (VT - Vt) vs el tiempo de reacción (datos en *Anexo, Tabla N°3*). Y mediante la extrapolación del gráfico se obtuvo la tendencia del mismo, obteniendo K, considerando que VT - Vt es proporcional a la concentración de acetato de metilo.

*Gráfico N°2 -  Función para obtener K a 32°C*

Con la ecuación obtenida con el programa, se determinó el valor de K32°C = - 0,0229.

*45°C*

Con los datos expresados en la *Tabla N°4* en el *Anexo,* se realizó el siguiente gráfico de ml de NaOH titulados, en función con el tiempo, a T constante.

*Gráfico N°3 - ml de NaOH utilizados para titular las muestras del producto de reacción a 45°C.*

Reemplazando los datos,

Procediendo igual que a la temperatura anterior y, con los datos de la *Tabla N°5* que se encuentra en el *Anexo*, se llegó al siguiente gráfico:

*Gráfico N°2 -  Función para obtener K a 45°C*

Mediante este gráfico, procediendo igual que a 25°C, se determina que *K45°C = -0,0359.*

**Determinación de la Energía de activación**

Mediante la ecuación presentada en *Marco Teórico*, se reemplazaron los datos y  se obtuvo Ea:

**Conclusión**

Se determinaron las constantes aproximadas de la hidrólisis para ambas temperaturas de reacción en base a la suposición que: la concentración de agua durante la reacción permanece constante y que, en las etapas iniciales de la reacción, la reacción inversa no ocurre. Una vez determinadas ambas K se logró calcular la energía de activación para la reacción.

La estimación realizada sobre la reacción inversa puede considerarse válida si la magnitud del intervalo de tiempo es lo suficientemente pequeño. Para esta reacción los valores obtenidos fueron aproximados y acarrean los errores posibles de las suposiciones realizadas, errores instrumentales y humanos durante las mediciones.

A partir de la ecuación de velocidad deducida

Se observa que la concentración del acetato de metilo en función del tiempo disminuye, debido a que la derivada presenta un valor negativo. Lo cual resulta lógico ya que el acetato de metilo se consume mediante la reacción de hidrólisis. Por ello resulta que el valor de *k1’* fuera negativo para cada temperatura de reacción.

El hecho de que las bajas temperaturas inhiban la reacción fue de utilidad para poder determinar más específicamente los valores de la reacción ya que al disminuir bruscamente la temperatura la reacción se detenía. Esto nos permitió titular las alícuotas al tiempo de reacción exacto en el que fueron retiradas. Consideramos los resultados obtenidos bastante buenos, ya que los coeficientes de correlación lineal de ambos gráficos arrojaron valores cercanos a 1.

La constante más pequeña correspondió a la reacción a 45ºC y la más alta a la de 32°C. El valor negativo de la energía de activación explica el porqué de la disminución de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura y viceversa.

Para la reacción a 45°C se cometió un error experimental por el cual la cantidad disponible de HCl al momento de la reacción fue de 95 ml en vez de 100 ml. De los originales 125 ml de HCl en el tubo de ensayo puestos a estabilizar térmicamente se utilizaron 20 ml para titulaciones (una de las tres tuvo que ser realizada dos veces). Se cree que hubo un error no advertido en el manejo de las pipetas que despilfarró más de 5 ml de la solución. Se extremarán los cuidados en este sentido si se repite el experimento.

**Bibliografía**

* Atkins, w. Química física. 6ª Edición. Barcelona, Ediciones Omega, 1999.
* Levine, Fisicoquímica. Volumen 1 quinta edición, 1999.
* Guía de Trabajos Prácticos de Fisicoquímica, 2014.

**Anexo**

*DATOS A 32°C*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Tiempo (min)* | *Vt (ml)* | *T (°C)* |
| 0,92 | 18,6 | 32 |
| 4,63 | 19,3 | 32 |
| 9,80 | 19,9 | 32 |
| 13,55 | 21,3 | 32 |
| 17,50 | 22,1 | 32 |
| 23,22 | 23,1 | 32 |
| 28,52 | 24 | 32 |
| 34,60 | 24,8 | 32 |

*Tabla N°2 – ml de NaOH titulados a pasar el tiempo a 32°C*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *VT - Vt* | *ln(VT- Vt)* | *Tiempo (min)* |
| 12,43 | 2,520112906 | 0,92 |
| 11,73 | 2,462149663 | 4,63 |
| 11,13 | 2,409644165 | 9,80 |
| 9,73 | 2,275213896 | 13,55 |
| 8,93 | 2,189416395 | 17,50 |
| 7,93 | 2,070653036 | 23,22 |
| 7,03 | 1,950186706 | 28,52 |
| 6,23 | 1,829376333 | 34,60 |

*Tabla N°3 – Diferencia entre ml de NaOH teóricos totales y prácticos vs tiempo a 32°C*

*Datos a 45°C*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *Tiempo (min)* | *Vt (ml)* | *T (°C)* |
| 0 | 19,5 | 45 |
| 3 | 20,1 | 45 |
| 6 | 21,2 | 45 |
| 9 | 21,3 | 45 |
| 12 | 22,4 | 45 |
| 15 | 23,2 | 45 |
| 20 | 25 | 45 |
| 25 | 25,9 | 45 |
| 30 | 26,9 | 45 |
| 35 | 27,2 | 45 |
| 40 | 28,3 | 45 |

*Tabla N°4 – ml de NaOH titulados a pasar el tiempo a 45°C*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| *VT- Vt* | *ln (VT- Vt)* | *Tiempo (min)* |
| 11,53 | 2,444952334 | 0 |
| 10,93 | 2,391511302 | 3 |
| 9,83 | 2,285438934 | 6 |
| 9,73 | 2,275213896 | 9 |
| 8,63 | 2,155244505 | 12 |
| 7,83 | 2,05796251 | 15 |
| 6,03 | 1,796747011 | 20 |
| 5,13 | 1,635105659 | 25 |
| 4,13 | 1,418277407 | 30 |
| 3,83 | 1,342864803 | 35 |
| 2,73 | 1,004301609 | 40 |

*Tabla N°5 – Diferencia entre ml de NaOH teóricos totales y prácticos vs tiempo a 45°C*

1. Atkins, w. “*Química física*”. 6ª Edición. Barcelona, Ediciones Omega, 1999. Página 770. [↑](#footnote-ref-1)